

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—105045

⑤ Int. Cl.³
C 08 L 27/06
23/08
67/00

識別記号

庁内整理番号
6681—4 J
6609—4 J
6911—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984) 6 月18日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 高度非汚染性軟質シート状物の製造方法

⑰ 発明者 田中慶彦

浜松市恩地町142

⑱ 特 願 昭57—216096

⑲ 出 願 人 共和レザー株式会社

⑳ 出 願 昭57(1982)12月 9 日

国浜松市東町1876番地

㉑ 発 明 者 宮崎清

㉒ 代 理 人 弁理士 市川理吉

浜松市天王町1594

明 細 書

1. 発明の名称

高度非汚染性軟質シート状物の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 塩化ビニル系重合体に対し、可塑化物質として、エチレン／酢酸ビニル／一酸化炭素の三元共重合体よりなる高分子量のエチレン系ポリマー及び中分子量のポリエステル系可塑剤を下記の配合割合でポリマーブレンドしたコンパウンド組成物を常法によりシート化することを特徴とする高度非汚染性軟質シート状物の製造方法

記

塩化ビニル系重合体	A
エチレン／酢酸ビニル／一酸化炭素の三元共重合体よりなる高分子量のエチレン系ポリマー	B
中分子量のポリエステル系可塑剤	C

としたとき、

$$\frac{A}{A+B+C} \times 100 = 50 \sim 85 \text{ 重量 \%}$$

$$\frac{B}{A+B+C} \times 100 = 5 \sim 47 \text{ 重量 \%}$$

$$\frac{C}{A+B+C} \times 100 = 3 \sim 45 \text{ 重量 \%}$$

$$\frac{B+C}{A+B+C} \times 100 = 15 \sim 50 \text{ 重量 \%}$$

(2) 中分子量ポリエステル系可塑剤が、平均分子量1,200～3,000からなるアジピン酸系ポリエステルであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の高度非汚染性軟質シート状物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は高度非汚染性軟質シート状物の製造方法であつて、特に可塑剤を含有している塩化ビニル系軟質シート状物における可塑剤の移行、拡散に起因するシート状物の汚染性を解消し、接触対象物を汚染することのない軟質シート状物を製造する方法を提供することを目的とするものである。

従来塩化ビニル系重合体（以下PVCと云う）を用いて柔軟なシート状物を製造する場合には、これに柔軟性を付与するために可塑剤の添加が不可欠とされており、一般にはPVCと相溶性を有し、かつ、比較的分子量で通常は液状の可塑剤（代表的なものとしてDOP、分子量約390）が一次可塑剤として常用されている。

しかし、これらの一次可塑剤はモノメリックな低分子量のものであり、製品中で拡散して移動するため表面に滲出（ブリード）又は移行（マイグレーション）し、製品の外観や感触を損い、またこれが原因となつてポリスチレンあるいはABSに対する汚染が起ることは良く知られており、特にアルキッド系ラッカー等のある種の塗装を施した材料に対して汚染が著るしく、場合によつては表面を浸蝕すると云う重大な欠点を有する。

前述の如き欠点を軽減するため可塑剤として

アジピン酸系ポリエステルからなるポリメリックポリエステル系可塑剤（以下ポリエステル系可塑剤と云う）を使用する方法はある程度有効であるが、このポリエステル系可塑剤は所謂一次可塑剤、特にフタル酸エステル系可塑剤に比較して分子量が大きい（通常約600～8000）、保留性に優れ、ブリード又はマイグレーションも少ないものである反面、可塑化効果が劣り、柔軟なシート状物を得るには多量に用いる必要があり、前記汚染を軽減する効果は必ずしも充分ではなく、前述の如くポリスチレン板又はABS板等に対する汚染はある程度軽減できるものの、ある種のラッカー塗装された材料に対しては相当の汚染が認められ、これによつて例えば楽器、弱電器機、家具等の美しい塗装面に接すると、その塗装面が汚染又は浸蝕され、外観、性能を著るしく損う欠点がある。

近年、可塑剤に基因するブリード又はマイグ

レーションのない高度非汚染性軟質シート状物の製造方法としてPVCにエチレン／酢酸ビニル／一酸化炭素からなる三元共重合体よりなる高分子量のエチレン系ポリマー（以下三元共重合体と云う）が開発され、これを使用する方法が提案されているが、この三元共重合体は分子量が25万以上のポリマーであり、ブリード又はマイグレーションの問題はなく、さらに高分子量であり乍ら適度な極性基を有するためPVCとの相溶性もよく、PVCに柔軟性を付与できる可塑化物質となりうる特殊な物質である。

しかし、前記三元共重合体は可塑化効率が、前記のポリエステル系可塑剤よりさらに劣り、従つて柔軟なシート状物を得るためには特に多量に配合する必要があるばかりか、三元共重合体が高分子量であるためPVCとの混和性が悪く、混練が不充分となつてPVCのゲル化不良によるフィッシュアイが多発するほか、加工温度での

粘着性が強く溶融体強度とのバランスが悪く、極めてシーディングが困難となる欠点を有している。例えば、カレンダー加工の場合では粘着性が強いが、それに見合つた溶融体強度がないため、加工時にシートがロールから剥離できないか又は剥離できてもテークオフロールによる引取り時にシートが切断してテークオフが極めて困難であると云う欠点がある。

本発明者らは高度非汚染性軟質シート状物の製造方法につき種々検討を重ねた結果、三元共重合体及びポリエステル系可塑剤の両ポリマーを一定の割合で可塑化物質としてPVCにポリマーブレンドすることにより両ポリマーの長所と欠点を相補完しPVCとの混和性、並びにコンパウンド組成物のゲル化特性及びシーディング時の粘着性と溶融体強度とのバランスを改良出来高度非汚染性軟質シート状物を製造し得ることを見出して本発明を完成した。

尚、本発明で云うシート状物とはフィルム、シート又はそれらの加工品、積層品及び複合製品を意味するものとする。

本発明に於て使用するPVCとしては、三元共重合体及びポリエステル系可塑剤が相溶しうるものであればPVC単体に限られず、他の合成樹脂との共重合体、例えばPVC/エチレン共重合体、PVC/プロピレン共重合体、PVC/ビニルエステル共重合体、PVC/ビニルエーテル共重合体、PVC/塩化ビニリデン共重合体又はエチレン/酢酸ビニル共重合体へのPVCグラフト共重合体等が使用できるが、工業的に生産され汎用化されている意味ではPVC及びPVC/エチレン共重合体が好適である。

また、三元共重合体は近年PVC用改質材として既に公知とされているもので(特公昭55-50063号公報参照)、軟質用としてはエチレン40~80重量%、酢酸ビニル10~60

重量%、一酸化炭素3~30重量%からなる三元共重合体で、分子量が25万以上の特殊なポリマーである。

また、ポリエステル系可塑剤は、原料たる多塩基酸及び多価アルコールの種類により各種のタイプのものがあるが、実用上、物性的にバランスがよくしかも汎用化されているものは、ほぼアジピン酸系ポリエステルに限られており、本発明に於てもこれを使用する。このポリエステル系可塑剤は分子量が小さくなるに伴いマイグレーションを生ずる傾向があり、また分子量が大きくなるに伴い可塑化効率、相溶性が劣るほか、粘度が高くなるため作業性に劣る傾向がある。

従つて、本発明では前記の物性、性状を配慮すると共に、特に三元共重合体との相溶性がよく、かつ、三元共重合体の有する加工性の欠点を補い、さらに高度非汚染性を満足するために

は、ポリエステル系可塑剤としては平均分子量(\bar{P})は、1,200~3,000の範囲内の中分子量ポリエステル系可塑剤を選択するのが好ましい。

前記三元共重合体は、PVCシート状物の高度非汚染性を満足しながら該シート状物へ柔軟性を付与する働きをなすものであるが、PVC(A)、三元共重合体(B)、中分子量ポリエステル系可塑剤(C)のとき $\frac{B}{A+B+C}$ が5重量%未満では柔軟性を補うために相対的にポリエステル系可塑剤の配合量を多くする必要を生じ、その結果高度非汚染性が満足されず、また、47重量%を超えると、三元共重合体の熔融温度が40~70℃であるのに対し、PVCの混練が通常150~160℃程度で行われるため、三元共重合体は混練の初期に熔融して低粘度の熔融体となり、PVCが三元共重合体に懸濁したような状態となるため、PVCの粒子を混練の剪断力によ

つて粉砕溶解することが難しくなり、その結果PVCとの混和が困難となるか又はこれを補うためにはポリエステル系可塑剤の配合量を多くする必要を生じて、高度非汚染性が劣るか若しくはPVCに対する可塑化物質の合計重量が過剰となつてシート状物に要求される物性をもはや満足できなくなる。従つて、三元共重合体(B)の配合割合は $\frac{B}{A+B+C}$ が5~47重量%とする。

他方、ポリエステル系可塑剤は、三元共重合体と共にシート状物に柔軟性を付与する可塑化物質としての働きを有し、同時に三元共重合体の加工性の欠点を補う働きを有するが、反面ポリエステル系可塑剤の汚染性の欠点は前記三元共重合体によつて補なわれる関係にある。

前記ポリエステル系可塑剤(C)は $\frac{C}{A+B+C}$ が3重量%未満ではPVCとの混練性の改善効果が不足し、また45重量%を超えると高度非汚染性が劣るか若しくはPVCに対する可塑化物質

の配合重量が過剰となつてシート状物に要求される物性をもはや満足できなくなる。従つてポリエステル系可塑剤(C)は、 $\frac{C}{A+B+C}$ が3～45重量%とする。

しかし、前記三元共重合体及びポリエステル系可塑剤はPVCのシート状物の物性を満足すると共に、柔軟性及び高度非汚染性等を夫々相補うことができるが、三元共重合体とポリエステル系可塑剤との合計重量(B+C)が、PVCと三元共重合体及びポリエステル系可塑剤との合計重量(A+B+C)に対し、 $(B+C)/(A+B+C)$ が15重量%未満では柔軟性が不足し、本発明の目的の一つたる軟質シート状物とはならず、また50重量%を超えると、PVCとの混和性が劣り加工が困難となるか又は加工性は良好であつても本発明の主目的たる高度非汚染性が阻害され、また物性的にも満足したものとならないため、前記 $(B+C)/(A+B+C)$

で混合して混練し、及び／又はパンパリーミキサーで混練後、カレンダー加工、押出し加工、インフレーション加工等の通常の方法でシート状物に加工する。

前記シート状物はそのまゝでも使用しうるが、レザーとしたり他のフィルム、シート或いはフォームとのラミネート品又は積層品としたり、さらにその表面に凹凸模様を付与したり又はプリントを行う等の種々の加工方法を施すことができるのは勿論である。

以下実施例によつて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれによつて何等限定されるものではない。

実施例1

第1表に記載した原料を使用し、これら原料の配合割合を変えて配合したもの65gを、ブラベンダープラストグラフに投入し、150℃で5分間混練してコンパウンド組成物とし、こ

は15～50重量%の範囲とする。

前述の如きPVC、三元共重合体及びポリエステル系可塑剤の配合割合は添付図面の斜線を施したものとあつてあらわすことができる。

本発明は前記PVC並びに三元共重合体、ポリエステル系可塑剤を、前記の配合割合でポリマーブレンドした特殊なコンパウンド組成物であつて、茲に使用するPVC、三元共重合体及びポリエステル系可塑剤以外の配合物は通常軟質PVC用として使用されているものを用いることができる。例えば安定剤、顔料、充填剤、滑剤、酸化防止剤又は紫外線吸収剤等を製品の目的に応じて適宜選択して使用することができる。

前記コンパウンド組成物は、PVCにポリエステル系可塑剤を加えこれを吸収せしめるか又は吸収せしめることなく、さらに三元共重合体、安定剤、また必要に応じて顔料、充填剤その他の配合剤を加え、これをヘンシエルミキサー等

れを熱プレス機にて170℃で3分間熱プレスして0.2mm厚のシートを作成した処、透明で柔軟性のあるシートが得られた。

7.8mil
Thickness

このシートの物性及び汚染性を調べた結果第2表の如く、充分実用に供し得る物性を有することが確認され、またポリスチレン板及びアルキッド系ラッカー塗装板に対する汚染は殆んど認められなかつた。

第1表 原料種類

PVC	1	東亜合成化学工業特製PVC	$\bar{P} = 1.300$
"	2	日産化学工業特製エチレン-PVC共重合体	$\bar{P} = 1.300$
"	3	徳山積水工業特製エチレン-PVC共重合体	$\bar{P} = 1.050$
三元共重合体	1	イー・アイ・デュポン・デ・ニモラス・アンドカンパニー製、商品名エルパロ1741	
"	2	イー・アイ・デュポン・デ・ニモラス・アンドカンパニー製、商品名エルパロ1742	
ポリエステル系可塑剤	1	アデカ・アーガス化学特製アジピン酸系ポリエステル	$\bar{P} = \text{約} 1.300$
"	2	" "	$\bar{P} = \text{約} 2.000$
"	3	" "	$\bar{P} = \text{約} 2.500$
安定剤		アデカ・アーガス化学特製、Ba-Zn系安定剤	
充填剤		重質炭酸カルシウム	

第 2 表 配合割合及び試験結果

配合成分		1	2	3	4	5	6	7	8	9
配 合	PVC 1 (重量部)	100						50		
	" 2 "		100	100		100	100			
	" 3 "				100			50	100	100
	三元共重合体 1 "							30	30	30
	" 2 "	20	90	14	10	50	40			
	ポリエステル系可塑剤 1 "					20				40
	" 2 "	50	10	76	10			40	40	
	" 3 "						30			
	安定剤 "	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	充填剤 "									30
物 性	100%モジュラス (kg/cm ²)	96	65	57	181	96	96	75	115	113
	引張り強さ (kg/cm ²)	237	204	176	374	236	241	196	396	347
	伸び (%)	343	337	374	311	326	339	333	406	390
汚 染 性	ポリスチレン板	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	ラッカー塗装板	○	○	○	○	○	○	○	○	○

(註) (1) 物性試験方法

JISK7113 に準じて行つた。

と同様の方法で処理してシートを作成した結果
第 4 表の如き結果を得た。

即ち、第 4 表の結果からフタル酸エステル系
可塑剤又はポリエステル系可塑剤を単独で使用
した場合には、ポリスチレン板の汚染が認めら
れ、特にラッカー塗装板の汚染は著しいことが
認められる。

また、第 4 表の如く三元共重合体及びポリエ
ステル系可塑剤併用の場合であつても、高度非
汚染性が劣ることが認められる。

第 3 表 原料種類

PVC 1	東亜合成化学工業特製 PVC	$\bar{P} = 1,300$
" 2	日産化学工業特製エチレン- PVC共重合体	$\bar{P} = 1,300$
フタル酸エ ステル系可塑剤 1	DOP	
" 2	DIDP	
ポリエステル 系可塑剤 1	アデカ・アーガス化学特製 アジピン酸系ポリエステル	$\bar{P} \approx 1,000$
" 2	" "	$\bar{P} \approx 2,000$
三元共重合体	イ・アイ・デコボン・デ・ニモラス・アンド・カ ンパニー製、商品名エルパロイ 742	
安定剤	アデカ・アーガス化学特製、Ba-Zn 系安定剤	

(2) 汚染性試験方法

(a) ポリスチレン板：ポリスチレン板にシート

を重ね合せてこれに 500 g/cm^2 の
荷重をかけ 70°C で 24 時間放置し
その後の汚染状況を肉眼で観察して
判定した。

(b) ラッカー塗装板：塗装板のうち特に可塑

剤の影響に敏感なアルキッド系塗料
の塗装板にシートを重ね合せてこ
れに 10 g/cm^2 の荷重をかけ 50°C
で 150 時間放置しその後の汚染状
況を肉眼で観察して判定した。

(3) 汚染性の評価：◎汚染が全く認められな
い。○汚染が殆んど認められないか
又は実用上問題にならないレベル。

比較例 1

第 3 表に記載した原料を使用し、これら原料
の配合割合を変えて配合したものを、実施例 1

第 4 表

配合成分		1	2	3	4	5
配 合	PVC 1	100	100			
	" 2			100	100	100
	フタル酸エステル系可塑剤 1	30				
	" 2		60			
	ポリエステル系可塑剤 1			50		
	" 2				50	50
	三元共重合体					5
	安定剤	2	2	2	2	2
汚 染 性	ポリスチレン板	××	××	××	×	×
	ラッカー塗装板	××	××	××	×	×

(註) 汚染性の評価

× 明らかに汚染が認められる。

×× 汚染が著しく、膨潤、浸蝕が認められる。

実施例 2

第 5 表に示す配合物 80 kg をバンパリーミキ
サーに仕込み、 150°C で 5 分間混練し、コン
パウンド組成物を得た。このコンパウンド組成

物の混練状態を調べたところ均一に混和しているのが認められた。

前記コンパウンド組成物を常法のカレンダー加工によつてシート化したところ、加工上のトラブルもなく0.2mm厚の柔軟なシートが得られた。また、このシートの未ゲル化粒子を測定すると共に、その物性及び汚染性を調べた処第5表に示す通りである。

第 5 表

配	東亜合成化学工業特製, $\bar{P}=1,300$ ポリ塩化ビニル	100重量部
	イー・アイ・デュポン・デ・ニモラス・アンド・カンパニー製, エルパロイ741 (三元共重合体)	50 "
	アデカ・アーガス化学特製, アジピン酸系ポリエステル可塑剤 \bar{P} = 約2,000	50 "
	アデカ・アーガス化学特製, Ba-Zn系安定剤	2 "
合	大日本インキ化学特製, エポキシ化大豆油	5 "
	三井石油化学特製, ポリエチレンワックス系滑剤	3 "
物 性	100%モジュラス (kg/cm^2)	95
	引張り強さ (kg/cm^2)	320
	伸び (%)	395
	未ゲル化粒子	良好
汚 染 性	ポリスチレン板	"
	ラッカー塗装板	"

できなかった。

第 6 表

配	東亜合成化学工業特製, $\bar{P}=1,300$ ポリ塩化ビニル	100重量部
	イー・アイ・デュポン・デ・ニモラス・アンド・カンパニー製, エルパロイ741 (三元共重合体)	100 "
	アデカ・アーガス化学特製, Ba-Zn系安定剤	2 "
合	大日本インキ化学特製, エポキシ化大豆油	5 "
	三井石油化学特製, ポリエチレンワックス系滑剤	3 "

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の配合割合を示すグラフである。

(註) 未ゲル化粒子の測定法は1cm²中に含まれる未熔融のPVC粒子を顕微鏡により観察して判定した。

比較例 2

第6表に示す配合物80kgをバンバリーミキサーに仕込み、150℃で5分間混練してコンパウンドとし、該コンパウンドの混練状態を調べたところ、コンパウンドは透明性がなく、これの薄片を作成して顕微鏡で調べたところ、多数の未ゲル化粒子が認められた。

その原因は熔融した三元共重合体中に、未溶解のPVC粒子が懸濁した状態となつてPVC粒子に充分な剪断力が作用しないためと推定される。

さらに、前記コンパウンドを2本ロールに移して混練し、常法によりカレンダー加工してシート化しようとしたところ、カレンダーロールに強く粘着し、部分的にロールより剥離してもすぐシートが破断してよいシートを得ることが

特許出願人 共和レザー株式会社

代理人 市川理吉

